

固体表面自由エネルギーの二液接触角法による解析に関する研究

著者	松永 利昭
号	323
発行年	1976
URL	http://hdl.handle.net/10097/11272

氏 名	まつ なが とし あき 松 永 利 昭
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 5 2 年 1 月 1 2 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 3 5 年 3 月 東京大学工学部応用化学科卒業
学 位 論 文 題 目	固体表面自由エネルギーの二液接触角法による解析 に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 玉井 康勝 東北大学教授 油井 敬夫 東北大学教授 山口 格 東北大学教授 岡部泰二郎

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

表面自由エネルギーを、各種の分子間力成分にわけて評価しようとする試みが1960年代から行われるようになり、種々の表面現象を解明していく上で、有効な手がかりを与えるものと期待されている。

すなわち、一つは気相中における接触角測定に基づく一液法である。これは、有限な接触角を形成する低エネルギー表面に限られ、高エネルギー表面については、気相からの吸着測定に基づく吸着法が行われた。

これに対して、炭化水素中で水滴のつくる接触角を解析することによる二液法は、低・高エネルギー表面のいずれにも適用可能であることが、有機高分子と金属を試料にすでに報告されている。¹⁾

しかし、これらの結果は必ずしも一致せず、問題点として残されたままであった。

また、二液法によれば、上記の特徴と共に、表面自由エネルギーのロンドン分散力に基づく成分 γ_s^d のみでなく、固体と水との間の相互作用自由エネルギーの中、非分散力性成分 I_{sw}^n をも同時に求めることができ、これは、表面の極性の尺度を与える量として重要である。

本研究は、理論と実験の両面から、他の方法と対比しつつ二液法の特色を明らかにすると共に、高エネルギー、低エネルギー固体の代表的物質に二液法を適用して、化学組成との関係を検討し、またこれら解析結果と他の表面現象の関連を解明することを目的とした。

第2章 接触角法による解析と実験法

本章は、接触角法の基本的事項をまとめ、解析法の精度、吸着の影響など問題点を整理することにより、二液法により得られる結果の吟味を行うと共に、実験条件についての指針を与えたものである。

二液法は、炭化水素中に浸した試料板上の水滴の接触角についてのYoung-Dupréの式を、分散力に基づく界面相互作用は各相の分散力成分の幾何平均で表わせると仮定して整理したものを基礎に、二種類の炭化水素を用いての接触角測定から γ_s^d と I_{sw}^n を求める方法である。

第3章 高エネルギー固体の表面自由エネルギー解析

本章は高エネルギー固体を扱い、初めに金属表面についての理論的検討を行い、次いで金属酸化物の二液法による実験的解析を行い、さらに、これら酸化物の表面汚染現象と解析結果との関連を検討したものである。

I) 金属表面エネルギーの分散力成分に関する理論的検討

分散力成分としては、これまでに吸着法と二液法の結果が報告されているが、前者はかなり小さな値を示す。しかし、理論的な検討は、これまでなされていなかった。

ここでは、一つの近似として、面心立方型の金属について分散力成分を計算した。すなわち、原子間の相互作用は、Lennard-Jones型のポテンシャルエネルギーの総和を求めた、Shuttleworthの方法に基づき、また原子間の引力定数は、電磁相互作用によりファン・デル・ワールス力を定式化したLifshitzの理論から求め、両者を組合せることにより、表面エネルギー分散力成分 E_M^d を算出する式を導いた。その結果 Au (111) 476、Cu (111) 375、Al (111) 359 erg/cm² などの値が得られ、二液法の結果に近いものであった。また、この式を近似的に水銀に適用した結果は、水銀/炭化水素の界面張力の実測値から得られるものとよく一致した。

一方、イオン結晶と金属間の相互作用エネルギーについて検討した文献値をもとに比較した結果も、二液法の値が妥当なものであることが示された。

このような、比較的大きな値は、清浄金属表面は水にぬれるとする最近の実験報告にもよく対応する。

II) 金属酸化物の二液法による表面自由エネルギー解析

金属酸化物として、ルチル (TiO₂)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃)、クロミア

(Cr_2O_3)、酸化ニッケル(NiO)、 α -アルミナ(Al_2O_3)の単結晶板および石英ガラス(SiO_2)の板をとりあげ、二液法の解析結果と、酸化物組成の関係を検討した。洗浄後、五酸化二りんにより常温乾燥した試料の γ_s^d および I_{sw}^n を、水表面についての対応する量と比較した結果、多かれ、少なかれ、水におおわれた表面であることが示された。しかし I_{sw}^n には酸化物の差が明瞭に認められ、

$\text{TiO}_2 < \text{SrTiO}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{NiO} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$ の順に親水性が増加し、これは酸化物表面を構成する金属原子の電子吸引性と関係あることが認められた。また、予め加熱排気処理(10^{-2} torr, 200°C)した試料は、疎水化が起っていることが認められたが、その原因等は、今後検討すべき所である。

Ⅲ) 金属酸化物の表面汚染に対する水蒸気の影響と I_{sw}^n の関係

固体表面を扱う場合、表面の清浄化とその保存とは、実験的にも工業的にも益々重要になりつつあるが、通常空気中には多少とも有機物の蒸気が存在し、特に高エネルギー固体は汚染されやすい。しかし、これら汚染の過程を解明しようとする研究は未だあまりなされていない。

ここでは、前節で用いた金属酸化物について、流動パラフィン蒸気による表面汚染を水の接触角測定により追跡し、表面自由エネルギー解析の結果を、他の表面現象の解明に用い得る例を示すことを目的とした。

五酸化二りんにより乾燥した雰囲気下で、流動パラフィンの蒸気に接触させた場合と、飽和水蒸気共存下で汚染した場合を比較すると、後者では顕著に汚染が抑制されており、共存水蒸気の効果は明らかとなった。これは、清浄表面の保存という観点からも興味ある結果である。また、これら汚染速度の酸化物による差は、 I_{sw}^n の大きさの順とちょうど逆であった。これらにより、有機物による表面汚染現象は、有機物と水との酸化物表面への競争吸着として理解することができ、親水性の尺度である I_{sw}^n を用いて、表面汚染現象を解析することが可能であることが示された。

第4章 低エネルギー固体の表面自由エネルギー解析

本章は、低エネルギー固体である有機高分子材料を扱い、初めに一液法と二液法の比較を行い、次に各種の高分子材料に二液法を適用し、特に I_{sw}^n を表面組成から推算する方法を提唱した。

Ⅰ) 低エネルギー表面についての一液法と二液法の比較

本節では、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレンの3種類の高分子を試料に、一液法と二液法の比較を行った。

一液法としては、分子間力がほぼ分散力のみによると一般に認められているジョードメタン、1-ブロモナフタレンの2種を用い、他の研究者とはほぼ一致する解析結果を得た。これらに二液法を適用した結果、得られた γ_s^d は明らかに一液法の値より大きく、この差は、試料や表面調整法によるものではなく、解析法に特有のものと考えらるべきことが確かめられた。

原因の一つとして、一液法においては、液体の蒸気が固体表面に吸着することによる固体

の表面自由エネルギーの減少、すなわち表面圧 π が無視されていることが考えられ、二液法の γ_s^d と組合せることにより、この π を求めることができることを示した。

II) 有機高分子材料の表面自由エネルギーと表面組成の関係

本節では、市販高分子十数種について二液法による解析を行い、その結果と高分子の関係を、ナイロン類、ポリハロゲン化ビニル類、エステル類、ポリエチレン／酢酸ビニル共重合体などのグループ毎に検討することにより、高分子の組成、構造の特徴がどのように表面のエネルギー状態に反映されるかを明かにすると共に、特に I_{sw}^n を高分子の表面組成から推算する方法を提唱した。 I_{sw}^n は、二液法により精度よく、かつ広範囲の物質について求め得るので、これを高分子毎に、官能基の種類と表面における濃度とから推算できるならば、実用的意義も小さくないものと思われる。

I_{sw}^n は、主として表面官能基と水との間の水素結合によるものと考えられ、これはショートレンジな結合力であるから、各官能基は相加的に I_{sw}^n に寄与するものと考えられる。

そこで、各官能基 X の I_{sw}^n への寄与を $I_{sw}^n(X)$ 、表面濃度を $S(X)$ としたとき、X についての加性性を仮定して、

$$I_{sw}^n = \sum_X I_{sw}^n(X) \cdot S(X)$$

とおくと、予め、各官能基毎の $I_{sw}^n(X)$ を求めておけば、与えられた高分子の $S(X)$ を知ることにより、 I_{sw}^n が計算できる。 $S(X)$ は、近似的に各モノマー単位を球状と仮定すれば、実測密度 ρ を用いて

$$S(X) = k (M/\rho N)^{-2/3}$$

により求められる。 k はモノマー単位中の X の数、 M はモノマー単位の分子量、 N はアボガドロ数である。

これに基づいて、 I_{sw}^n の計算値と実測値が各種の高分子についてできる限り一致するように、 $I_{sw}^n(X)$ を定めた。その一例を表に示す。

こうして求められた $I_{sw}^n(X)$ は、水と水との間の相互作用エネルギーや、各種官能基を含む極性有機化合物の水への溶解度と比較して妥当なものであり、この方法が有効なものであることが認められた。

表 1 $I_{sw}^n(X)$ の例

官 能 基	$I_{sw}^n(X) (10^{-14} \text{ erg})$
$-\text{CH}_2$ } $-\text{CH}_3$ }	0
$-\text{OH}$	10
$-\text{COO}-$	4.5
$-\text{O}-$	2.5
$-\text{C}_6\text{H}_5$	1

第 5 章は、以上各章の総括である。

- 1) Y. Tamai, K. Makuuchi, M. Suzuki, J. Phys. Chem.
71, 4176 (1967)

審 査 結 果 の 要 旨

固体の表面自由エネルギーは固体のぬれ、接着などを支配し材料化学的にきわめて重要な因子であるが、その測定は従来主として粉末について吸着熱などを通じて行われていた。約10年前に平板固体上の液滴の接触角測定による方法が米国において開発されたが、プラスチックのような低エネルギー表面が対象で、測定の標準作業液体である飽和炭化水素では完全にぬれ接触角が求めえない金属やセラミックスには適用できなかった。これに対して高エネルギー表面も解析可能な固体上の液体-液体界面の接触角を利用する二液法が東北大学において提案され、著者はこの応用について研究を行うとともにその適用分野を発展させたが、本論文はその成果をまとめたもので全編5章よりなる。

第1章は緒論である。第2章は接触角法による解析と実験について述べたもので、固体上の水-炭化水素の界面の接触角を測定する二液法の実験精度について検討しその解析結果に及ぼす影響を考察している。さらに通常の固体上の空気-炭化水素の表面の接触角を測定する一液法との比較を行い、二液法においては固体上への作業液体の吸着の影響が少ないことを明らかにしている。

第3章は高エネルギー固体に二液法を適用した結果とその考察であり、まず金属についてその表面自由エネルギーの内、分散力に基づく成分をとりあげ、測定値と理論的推算値のよい一致を認めるとともに、粉末を用いた吸着法による値が過小になる原因を考察している。ついで金属酸化物についてその表面と水との相互作用エネルギーを測定し6種類の化合物について化学組成との関係を検討しているが、このような研究は材料設計上重要なものである。これらの結果の工業的応用として表面の有機質による汚染に対する水蒸気の影響も理論と実験の両面から解明している。

第4章はプラスチック材料について二液法を適用し、一液法による解析と比較してその差が固体上で作業液体の呈する表面圧力によること、一液法では表面圧力の影響を無視しえないことを明らかにしている。また固体と水の相互作用エネルギーに対するプラスチック表面の極性官能基の効果を定量的に評価し、官能基に固有の値を定め、その値と組成に関する知見とから相互作用を推算する方法を提出している。第5章は総括である。

以上要するに本論文は、固体表面自由エネルギーを二液接触角法で解析する方法を各種工業材料に適用し、方法自体を検討するとともに、表面自由エネルギーの分子間力に基づく成分と材料の化学組成との相関、吸着に対する影響などを理論および実験により解明したもので、応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。